

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

②

N° 78 04333

④ Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre.

⑤ Classification internationale (Int. Cl.²). C 01 B 15/12.

⑥ Date de dépôt 16 février 1978, à 10 h 13 mn.

③ ② ① Priorité revendiquée :

④ Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 14-9-1979.

⑦ Déposant : Société dite : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE, résidant en France.

⑧ Invention de : Maurice Rignon.

⑨ Titulaire : *idem* ⑦

⑩ Mandataire :

-1-

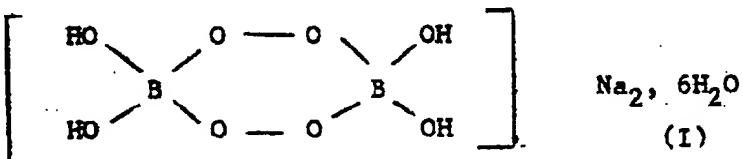
2417470

La présente invention concerne la préparation de perborate de sodium anhydre par déshydratation des perborates.

On sait que, par déshydratation du perborate tétrahydrate, on peut obtenir le perborate monohydrate et le perborate anhydre. Cette déshydratation est mise en œuvre en utilisant tout moyen de séchage connu tel un appareil à lit fluidisé ou un séchoir rotatif sous pression réduite. Cependant, sans précaution spéciale et selon la température, on obtient du perborate anhydre à bas titre ou une agglomération du produit pulvérulent initial 10 en une masse alvéolée d'aspect fondu.

Il convient de remarquer que les appellations perborate tétrahydrate, monohydrate et anhydre sont impropre, car il est établi que le perborate tétrahydrate est en réalité un peroxyde répondant à la formule

15



Le produit couramment appelé monohydrate est en réalité 20 le peroxyde de formule I rendu anhydre par élimination des six molécules d'eau. Le produit couramment désigné par perborate anhydre est représenté par la formule brute BO₃Na (II) ; il est obtenu par transformation de l'anion peroxydique de la formule I et se distingue du perborate en ce qu'il ne contient plus d'oxygène actif. Le perborate anhydre est coloré, possède des propriétés paramagnétiques et dégage de l'oxygène si on lui ajoute de l'eau.

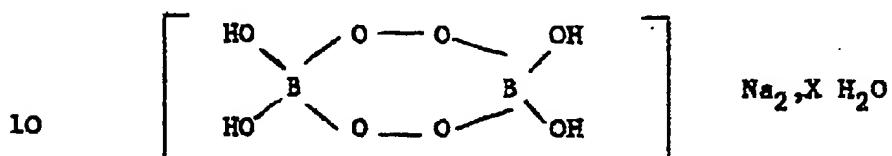
Malgré leur impropreté les dénominations usuelles des différents composés sont conservées.

30 Selon la présente invention il a été trouvé un procédé permettant d'obtenir industriellement un perborate anhydre de bonne qualité, c'est-à-dire possédant un titre élevé en oxygène effervescent.

On a constaté qu'au cours de la transformation en BO₃Na de l'anion peroxyde répondant à la formule I, il se produit 35 une réaction de carbonatation, aux dépens de la formation d'oxygène effervescent. Cette carbonatation ne se produit pas dans la phase de déshydratation du tétrahydrate en monohydrate.

Toutes choses étant égales par ailleurs, la transformation de l'oxygène peroxydique en oxygène effervescent s'effectue avec un rendement d'autant plus élevé que les teneurs en H_2O et CO_2 de l'air de séchage sont plus faibles.

5 Selon le nouveau procédé le perborate de sodium anhydre BO_3Na est obtenu par déshydratation ménagée des perborates représentés par la formule



dans laquelle X est compris entre 0 et 6, en présence d'air sec décarbonaté, avec élévation contrôlée de la température des produits traités.

15 Pour obtenir un perborate anhydre de très bonne qualité on peut utiliser comme matière première du tétrahydrate ou du monohydrate, mais quelle que soit le produit de départ, il convient de sécher avec de l'air sec et décarbonaté.

20 La déshydratation ménagée est avantagieusement conduite en lit fluidisé, dont le gaz de fluidisation est de l'air sec, décarbonaté, chaud. Cette déshydratation peut être conduite en fonctionnement continu ou discontinu.

25 Il a été déterminé que la transformation en perborate anhydre est rendue optimale par une mise en œuvre en trois stades de température contrôlée. Ce procédé à température contrôlée en trois stades est réalisé dans un séchoir à lit fluidisé fonctionnant en discontinu. En fonctionnement continu, le lit fluidisé est compartimenté de façon telle que le produit soit porté successivement aux températures correspondant aux trois stades.

30 Dans le premier stade la température du lit fluidisé du perborate à déshydrater est élevée de l'ambiente à $110^\circ C$; dans le deuxième stade la température du lit fluidisé est portée de 110 à $130^\circ C$; et dans le stade final la température de la masse réactionnelle est portée rapidement jusqu'à $170^\circ C$.

35 L'élévation de la température du lit peut être obtenue par l'intermédiaire du gaz de fluidisation sous la forme d'un courant d'air sec, décarbonaté, chaud dont la température est

-3-

2417470

supérieure à 100° C, et de préférence comprise entre environ 150 et 260° C.

5 Dans le premier stade d'élévation contrôlée de température quand la matière première est du perborate tétrahydrate, on opère dans des conditions telles que la quantité d'énergie apportée au solide par le gaz de fluidisation et le débit de celui-ci sont réglés de manière telle que l'évaporation de l'eau soit toujours suffisamment rapide pour éviter la fusion du tétrahydrate et la décomposition de la masse réactionnelle.

10 Dans ce premier stade d'élévation de température, de l'ambiente à 110° C, quand la matière de départ est du perborate monohydrate, la température du lit est portée à 110° C, par tout moyen approprié, tel un courant d'air à 150° C.

15 Dans le stade de température de 110 à 130° C, pour obtenir le meilleur titre en oxygène effervescent la vitesse d'élévation de température est réglée de manière telle que le gradient soit $\leq 1^\circ \text{C}$ par minute. C'est dans ces conditions que la réaction exothermique de transformation de l'oxygène peroxydique en oxygène dit "pseudo-superoxyde" ou effervescent est le mieux contrôlé.

20 Dans le dernier stade de température de 130 à 170° C, on a constaté qu'il y a avantage à porter rapidement le solide à 170° C. On a constaté que la transformation la plus complète de l'oxygène peroxydique en oxygène effervescent exige que la masse réactionnelle soit portée à une température aussi élevée en un temps relativement court.

25 Il est donné ci-après des exemples qui illustrent l'invention à titre non limitatif.

EXEMPLE 1

30 Dans un appareil à lit fluidisé discontinu de laboratoire constitué par un entonnoir Buchner à verre fritté muni d'une double enveloppe et d'un couvercle, on place 100 g de perborate tétrahydrate titrant 10,13 % en oxygène actif. On envoie un courant d'air séché et décarbonaté par passage sous pression (6 bars) dans une tour contenant de la potasse en pastilles. A 35 la sortie de la tour, sa teneur en CO_2 est de 10 v p m (volume par million) et la pression partielle en vapeur d'eau est de 0,27 mm ; avant d'atteindre le séchoir, l'air passe dans un réchauffeur dans lequel sa température est portée à 150° C ; l'élévation de

-4-

2417470

température du lit de 20 à 110° C dure 25 mn ; ensuite la puissance du réchauffeur est augmentée progressivement de façon telle que l'élévation de température de 110 à 130° C soit effectuée en 25 mn ; ensuite on élève la température de l'air à la sortie du réchauffeur jusqu'à 260° C et la température du perborate dans le lit atteint 170° C en 14 mn. Comme il y a un écart important de densité apparente entre le produit de départ et le produit fini, il convient de contrôler le débit de gaz pour éviter un envolement trop important de fines ; ceci est obtenu en opérant à 6,5 m³/h jusqu'à la température de 90° C dans le lit fluidisé, 5,5 m³/h jusqu'à 130° C, 5 m³/h jusqu'à 150° C, 4,5 m³/h jusqu'à 170° C. (Les débits sont mesurés à 20° C sous pression atmosphérique).

Dans ces conditions on obtient un produit répondant à l'analyse suivante

Ox effervescent	15,1 %
Ox peroxyde	1,45 %
CO ₂ %	0,26 %

soit à la composition pondérale suivante

NaBO ₃	77,3 %
H ₄ Na ₂ B ₂ O ₈	9,1 %
NaBO ₂	13,4 %

Le rendement de transformation de l'oxygène actif en oxygène effervescent est de 75 % ; le taux de conservation de l'oxygène est de 82 % ; le rendement en bore de 96 %.

EXEMPLE 2

On opère de façon analogue dans le même appareil et avec de l'air ayant la même composition que dans l'exemple 1, sur 64,9 g de perborate monohydrate titrant 15,8 % d'oxygène peroxyde ; on élève la température du lit jusqu'à 110° C en 19 mn, de 110 à 130° C en 26 mn et à 171° C en 10 mn. Les variations de densité apparente étant plus faibles, on peut opérer à débit constant (4 m³/h) ; on obtient les résultats suivants

Ox effervescent	15,3 %
Ox peroxyde	1,42 %
CO ₂ %	0,23 %
soit NaBO ₃	78,2 %
H ₄ Na ₂ B ₂ O ₈	8,9 %
NaBO ₂	12,7 %

Le rendement de transformation de l'oxygène peroxyde en oxygène effervescent est de 76 % ; le taux de conservation de l'oxygène est de 83 % ; le rendement en bore est de 96 %.

EXEMPLE 3

5 On opère de la même façon que dans l'exemple 1 à partir de perborate monohydrate mais en utilisant de l'air non traité, saturé d'eau à 20° C et contenant la proportion normale moyenne de CO_2 : 0,03 % en volume.

On obtient un produit de qualité inférieure

10	Ox effervescent	13,3 %
	Ox peroxydique	1,43 %
	CO_2	3,9 %
soit	NaBO_3	68 %
	$\text{H}_4\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_8$	8,9 %
15	NaBO_2	19,2 %

EXEMPLE 4

On opère comme dans l'exemple 3 mais à partir de monohydrate ; on obtient

20	Ox effervescent	13,8 %
	Ox peroxyde	1,75 %
	CO_2 %	3,7 %

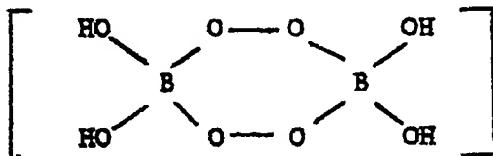
-6-

2417470

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre BO_3Na par déshydratation de perborates répondant à la formule

5

 $\text{Na}_2, \text{X H}_2\text{O}$

10 dans laquelle X est compris entre 0 et 6, caractérisé en ce que la déshydratation ménagée des perborates est conduite en présence d'air sec décarbonaté avec élévation contrôlée de la température des produits traités.

15 2. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon la revendication 1, caractérisé en ce que les perborates soumis à la déshydratation sont les perborates couramment désignés par les dénominations tétrahydrate et monohydrate.

20 3. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la déshydratation ménagée des perborates est mise en oeuvre en lit fluidisé dont le gaz de fluidisation est de l'air sec décarbonaté chaud.

25 4. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la déshydratation est mise en oeuvre en trois stades de température contrôlée, en fonctionnement discontinu ou continu.

30 5. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'en fonctionnement continu, le lit fluidisé est compartimenté de façon telle que le produit soit porté successivement aux températures correspondant aux trois stades.

35 6. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que dans le premier stade la température du lit fluidisé du perborate à déshydrater est élevée de l'ambiente à 110°C ; dans le deuxième stade la température du lit fluidisé est portée de 110 à 130°C ; et dans le stade final la température du produit est portée rapidement jusqu'à 170°C .

7. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'accroissement

de la température dans l'intervalle de 110 - 130° C est réglée de façon telle que la vitesse d'élévation de la température du lit fluidisé soit $\leq 1^{\circ}$ C par minute.

5 8. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la déshydratation est mise en oeuvre par un courant d'air sec, décarbonaté dont la température est supérieure à 100° C, de préférence comprise entre environ 150 et 260° C.

10 9. Procédé de préparation de perborate de sodium anhydre selon une quelconque des revendications 2 à 8, quand le perborate est du tétrahydrate, caractérisé en ce que dans le premier stade la quantité d'énergie apportée au solide par le gaz de fluidisation et le débit de celui-ci sont réglés de manière telle que l'évaporation de l'eau soit toujours suffisamment rapide pour éviter la fusion du tétrahydrate et la décomposition de la masse réactionnelle.

15